

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-141284

⑤ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)5月30日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

A

8120-5D
6715-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 新規な光学記録材料

⑰ 特 願 昭63-294656

⑱ 出 願 昭63(1988)11月24日

⑲ 発 明 者 林 善 夫 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 小 川 周 一 郎 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 清 水 猛 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

新規な光学記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) 銀もしくは銀よりも貴な金属現像核の存在下で、有機銀塩酸化剤から供給される銀イオンが還元剤と反応することによって得られた金属銀含有層の反射率が10～90%である光学記録材料。

(2) 請求項(1)記載の光学記録材料において、感光性ハロゲン化銀微結晶を含有せしめたパターン露光によるプレフォーマット可能な光学記録材料。

(3) 該有機銀塩酸化剤とこのための還元剤と銀金属より貴な微量の金属触媒核とを少なくとも70℃以上の温度に加熱することによって請求項(1)記載の光学記録材料を製造する製造方法。

(4) 請求項(1)記載の光学記録材料上にパルス発振させたレーザー光を照射することによって反射率変化を生じさせ情報を記録する記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はレーザー光による書き込み処理によって反射率が変化することを利用した光学記録材料に関するものである。

(従来の技術)

近年、レーザー関連技術の目覚ましい進歩とともに、種々の新しい記録材料が提案されてきている。

この代表的なものは光ディスクのような高密度デジタル記録材料であるが、これとは別に最近より簡便に取り扱えるものとして可撓性のある光カード材料が提案されてきている。この一例として、特開昭59-502139号公報、特開昭58-188346号公報などに記載されているドレクスラー社で開発された光カードが著名である。

一方、光ディスクよりさらにコンパクトに且つ大容量の情報を記録しうる材料として、光テープが提案されてきている。

このように幾つかのシステム、材料が提案されているが、書き込み感度、記録材料の保存安定性、記録密度、エラーレートなど記録材料として

必要な諸特性はまだ不十分であった。

例えば、レーザー光源に対して高感度な材料は、必ずしも保存安定性が良好でなく高湿度条件下で劣化しやすいとか、空気中の酸素により徐々に酸化されて感度低下を来す等の問題が指摘されており、信頼性の点で今一步であった。

また、光ディスクより折り曲げの点で苛酷な使用条件が想定される光カード、光テープについては、いままでの金属薄膜材料では亀裂が入ることがあるため新規な材料が渴望されていた。すでに、ドレクスラー社では湿式ハロゲン化銀写真材料を特殊な現像条件によって現像した銀薄膜材料を光カードに使用することを提案している。

然しながら、この材料はバインダーとして親水性のゼラチンを使用しているなど銀塩写真フィルムとしての制約を受け、例えば長期の高湿度下の保存に弱いなどの問題点が指摘されていた。

また、この湿式ハロゲン化銀フィルムを用いる材料においては、銀微粒子の形状を反射層と吸収層が形成されるようにコントロールされており、

類の層にできることは製造上極めて有用なことである。

〔課題を解決するための手段〕

有機銀塩酸化剤を銀像形成主材とする感光材料は、いわゆる熱現像型銀塩写真フィルムとして知られているが、本発明者らは、この基本組成をベースに全く新しい光学記録材料を見出し、本発明を完成させたものである。

特に、有機銀塩酸化剤と還元剤との単なる熱現像によって還元されない条件下で、銀もしくは銀より貴な金属現像核の存在する場合にのみ、これを触媒核として金属銀層が形成されるようにしたものである。有機銀塩酸化剤は、適当な還元剤を系中に含有させ、適当な現像条件をとることによって、加熱時にいわゆる熱現像型銀塩写真フィルムの熱現像のような黒色化(銀微粒子の形成)を実質的に起こさず、かつ内部の有機銀塩酸化剤が表面に拡散し、表面に反射性の金属銀膜層を形成できることを見出したのは、全く新規なことである。従って、有機銀塩含有層自体は銀イオ

微妙な製造条件が要求されるなどの問題点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、特に、この種の記録材料で問題視されていた保存安定性に、極めて優れた記録材料を提供しようとしたものである。

特に、折り曲げ等の苛酷な使用条件下でも光学記録材料層は亀裂等の損傷を受けず、かつ高温高湿度の激しい保存条件下でも殆ど劣化しないものを提供しようとしたものである。

また、本発明は、連続生産が可能な低コストの記録材料を提供しようとしたものである。即ち、ロールコーターによる連続塗布、熱ロールによる連続加熱等の極めて一般的な工業的生産手段が選択できるほか、マスクを通してパターン露光を行うことによって、必要に応じて適当なプレフォーマットを設けることもできる。このことは記録材料のコスト低下を図る上で極めて重要な課題である。

また、金属銀含有層として実質的に単純な一種

ン供給後、実質的に透明層のまま存在することができる。

このような本発明の新規な光学記録材料は、以下のように規定することができる。即ち、銀もしくは銀より貴な金属現像核の存在下で、有機銀塩酸化剤から供給される銀イオンが還元剤と反応することによって得られた金属銀含有層の反射率が10～90%である光学記録材料にある。

この場合に、この光学記録材料における反射性の金属銀含有層と実質的に透明である有機銀塩供給層との夫々の層は明確に境界があっても、またなくとも、光学記録材料として重要なことではない。但し、光学記録材料として記録密度を向上させるためには、金属銀は少なくとも2～3 μ よりは遙かに小さな分散物として均一に分散して存在するか、もしくは2～3 μ のオーダーでは均一な連続層として取り扱える金属銀層であることが好ましい。

なお、反射率の値は光学記録材料に対し75°の角度で入射せしめた光に対して正反射角(75

・)に反射された光の強度比で表される。

この反射率の測定には、750～850nm付近の光源が用いられる。

また、有機銀塩含有層自体は、銀イオン供給後も実質的に透明であることが本発明において望ましく、反射率の測定に用いられた光波長(750～850nm)での透過率が75%以上、好ましくは85%以上であることがシステム構築の点で望ましい。

この光学記録材料の有機銀塩供給層を含めた記録層自体の厚さは、反射率の差が得られる限り、薄ければ薄いほど記録密度を向上させという観点から好ましいが、通常、全体の厚さで1～20μ程度に設定される。

また、反射率の値は大きければ大きいほど検出システム構築が容易であるが、逆に高反射率であればレーザーパワーを有効に吸収できなくなるため、実用上10～90%、好ましくは25～60%程度の反射率になるように設計される。

本発明の光学記録材料は半導体レーザー、He-Neレーザーなどのレーザー光によって金属銀含有層

にビットが形成され、透明な有機銀塩含有層が露出することによって情報が記録されることとなる。

本発明の光学記録材料は、まず有機銀塩酸化剤とこのための還元剤とを予め均一に分散もしくは溶解せしめ、適当なベースフィルム上に均一に塗布した後、乾燥して準備される。

このための有機銀塩酸化剤としては、長鎖脂肪酸をはじめ、種々のカルボン酸の銀塩や、サッカリン酸銀、ベンゾトリアゾール銀などを使用することができる。このなかでは、ペヘン酸銀、ステアリン酸銀などが特に有用である。

この有機銀塩酸化剤に対する還元剤としては、通常の乾式銀塩写真フィルムに用いられるフェノール性の水酸基の結合する炭素に隣接する炭素に立体的に嵩高い基が結合し、水酸基を立体的に障害しているヒンダードフェノール類の中から選択できる。例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2,4-トリメ

チルベンチルビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、2,5-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール等を挙げることができる。また、ハイドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、*p*-アミノフェノール、メチルハイドロナフタレン、フェニドン、没食子酸メチル等の銀塩用還元剤や、ビスフェノールA、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、*p*-メトキシフェノールも使用することができる。

還元剤の量としては、還元剤の種類等により変動するが、一般的には有機銀塩酸化剤1モルに対し約0.01～約10モル、好ましくは約0.1～約3モルである。

有機銀塩酸化剤と還元剤は、予めメタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、2-ブタノン、アセトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒あるいはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒等の有機溶媒と有機合成高分子化合物あるいは有機天然高分子化合物とを混合、分散せしめ、均一な塗布液として準備される。

ここで、バインダーとしての高分子化合物の選択は、安定性の良い塗布溶液を作成する上で重要であるのみならず、塗布乾燥、加熱現像後に得られる光学記録材料の保存安定性に大きく影響を与えるために極めて重要である。特に、高温度の保存条件でより好ましい安定性を与えるためには、ゼラチン、ポリビニルアルコール等の親水性バインダーは、避けるべきである。本発明において好ましいバインダーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースアセテート、ポリスチレン等の疎水性の広汎な有機高分子化合物の中から適宜選択することができる。この疎水性バインダーは有機銀塩酸化剤に対して重量比で約10対1～約1対10である。

本発明において、反射性の銀金属含有層は次のようにして作成される。即ち、予め塗布された前述の有機銀塩層の上に銀よりも貴な金属現像核の層を設けることによって得られる。

この代表的な作成方法は、無電解メッキで金属核を付与する手法と全く同じ方法で行うことができる。例えば、塩化第一錫の水溶液と塩化パラジウムの水溶液に順次浸漬し、パラジウムの金属核を表面層に付与させる。この処理の前後では、外観の変化はなにも起こらない。

このような表面層を有する有機銀塩酸化剤層を適当な加熱条件、例えば少なくとも70℃以上の温度で数秒ないし数分間加熱すると、表面層に金属銀光沢のある記録材料層が作成できる。好適な加熱条件としては、90～140℃で2～30秒程度である。この現像条件は、本発明の構成を満たすべく最適の条件にコントロールしなければならない。特に、現像が過多になると有機銀塩含有層にも不必要な銀粒子が形成されたり、反射性の銀金属含有層が不均一になりやすいため注意しなければならない。

この金属銀含有層には極微量の銀より貴な金属現像核がとりこまれており、この反射性層の発現には触媒的に作用する銀より貴な金属種が必須で

明し、表面層に銀金属現像核を設けてもよい。

このような幾つかの手法は、写真化学でいうところの物理現像を加熱現像法によって表面層でうまく行わしめ、金属銀含有層を形成させるようにしたものである。

本発明の光学記録材料には、種々の添加成分を含有せしめ、目的とする材料の性能を向上せしめることができる。例えば、銀金属を所定の大きさにまでコントロールする目的で、乾式銀塩写真フィルムというフタラゾンのごとき調色剤や、被り防止剤、増感剤を添加することができる。

また、有機銀塩酸化剤と還元剤との反応で形成される副反応物のなかで、長鎖脂肪酸の銀塩から形成される脂肪酸のごとき有機化合物は、バインダー中において可塑剤的役割を果たし、書き込感度をコントロールできる。

さらに、本発明では乾式銀塩の技術を応用して感光性のハロゲン化銀を記録材料中に含有せしめることが可能であり、このような複合化によって、製造時に予めマスクを通してパターン露光をする

ある。この銀より貴な金属種としては、パラジウム、白金、金、ロジウム、ルテニウム、タリウム、水銀などを挙げるができる。これらの金属核は単独の金属種である必要はなく、複合系や硫化物であってもよい。

また、銀より貴な金属種を表面層に与える方法としては、適当なバインダーを含有した溶媒中にこの微量な金属現像核を分散せしめ表面層上に第二層として塗布する方法、あるいは蒸着等の気相条件で表面に微量の金属現像核を形成せしめる方法をとることもできる。

さらに、より簡便には銀金属核それ自体を触媒核として利用することも可能であり、この場合には、上記銀より貴なる金属種を用いる代わりに、アスコルビン酸等のより強い還元剤で有機銀塩酸化剤層の表面をかぶらせることで代用することもできる。

また、表面層に硫化ソーダのごとき硫化銀核を形成する化合物を配してもよい。

また、水素ガス等の還元性ガスに表面を短時間

ことによってプレフェーマット処理を容易に行えることも分かった。このような組成の変更は、有機銀塩酸化剤の一部にハロゲンイオン源を作用せしめ、有機銀塩酸化剤の一部を予め感光性ハロゲン化銀に変えておく方法や、別途作成しておいたハロゲン化銀微結晶を有機銀塩酸化剤含有塗布液中に分散せしめる方法がある。

本発明の光学記録材料は、記録層を保護する目的で透明な保護層が設けられる。この保護層には、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレートなどの透明性の良い有機高分子化合物から選択される。

また、光学記録材料層の裏面には光学記録層が、塗布されるベースフィルムのみからなっている、またさらに裏面に曲げ等に対する補強層が存在しているもよい。

本発明の光学記録材料の形状は、カード状が一般的であるが、これに制約されず、円板状やテープ状であってもよい。

本発明の光学記録材料は適当なパワーを有する種々のレーザー光源で記録することができるが、その代表的なものは、He-Ne レーザー、半導体レーザーである。例えば10mW程度の半導体レーザーを用い、2～3 μのビーム径で数10cm/sec程度のスピードで書き込むことができる。

本発明の光学記録材料は、いわゆるライトワンス型の記録材料として、ユーザーが必要に応じて書き込める材料として活用できるほか、予め情報を書き込んでおき、読み取り専用のROMカード等としても使用することができる。

なお、以下に本発明をより詳細に説明するために、その実施例を記載するが、これは本発明を例示に限定するものではない。

実施例1

下記の成分からなる懸濁液を作成した。

ベヘン酸銀	20g
ポリビニルブチラール	18g
フトラゾン	2.3g
2,2'-メチレンビス(4-t-ブチル-6-t-	

蒸留水	200 ml
濃塩酸	5 ml
得られたサンプルは、夫々130℃で6秒間加熱した。	

サンプルNo.1は殆ど外観の変化が無く透過率92%であったのに対し、サンプルNo.2は、塗布表面層が金属光沢を帯び、反射率が35%となった。

次に、サンプルNo.2に830nmの発光波長を有する半導体レーザー光(ビーム径3 μ、発光出力10 μW)を用いて、書き込みテストを行った。走査スピードを40cm/秒とし、パルス発信させたところ、走査方向と垂直に3 μ、走査方向と平行に3.5 μの孔が記録できた。

実施例2

実施例1におけるサンプルNo.1の試料に、下記成分の溶液をスピンコートし、乾燥後の塗布厚みが0.6 μになるように塗布した。

ポリビニルアルコール	10g
塩化金(Ⅲ)酸ナトリウム	100mg
メタノール	20ml

ブチルフェノール)	6g
2-ブタノン	200g
トルエン	60g

この懸濁液は、約12時間ボールミルによって均一化された後、平均孔径1.5 μのフィルターを通して未分散物等を除去した。

この懸濁液は小型アプリケーションによって乾燥後、6 μになるようなスリットを選択し、1.25 μのポリエステルフィルム上に均一塗布し、室温にて乾燥した。(得られたサンプルをサンプルNo.1とする。)

次に、サンプルNo.1のシートは、下記の水溶液に順次、夫々10秒間浸漬した後、水洗、風乾した。(サンプルNo.2)

(水溶液1)

塩化第一スズ	2g
蒸留水	100 ml
濃塩酸	2 ml

(水溶液2)

塩化パラジウム	0.1g
---------	------

蒸留水	500ml
室温にて乾燥したサンプルは、さらに50℃にて24時間、真空乾燥した。	

得られたサンプルは、実施例1と同様に加熱処理したところ、反射率46%の光学記録材料が作成できた。これは実施例1と同様に半導体レーザー光で書き込むことができた。

実施例3

下記成分からなる懸濁液を暗室中にて作成し、赤色光下で実施例1のサンプルNo.2と同様の操作で光学記録材料を作成した。

ベヘン酸銀	20g
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体	15g
フトラゾン	6g
2,2'-メチレンビス(4-t-ブチル-6-t-ブチルフェノール)	10g
臭化カルシウム	0.3g
ヨウ化コバルト	0.4g
2-ブタノン	200g
トルエン	50g

得られた光学記録材料は、10 μ ピッチで2 μ 幅の刻みがつけられているクロムマスクを通して、30.0W高圧水銀灯を10秒間露光し、直ちに130℃で4秒間全面加熱した。

得られた光学記録材料には、露光部に2 μ ピッチの非光沢部（淡黄色の透明層、トラッキングガイドとして利用できる）が形成された金属反射層が得られた。この反射率は40%であった。

これは、10mWの半導体レーザーを搭載した光カード用テスト機によって45cm/secの速度で書き込み可能であり、かつ読み取り可能であることが実証された。

実施例4

実施例1のサンプルNo.2、実施例2、実施例3のサンプルを、70℃、80%RHの保存加速テスト条件下に一週間保存し、その劣化度を調べた。

反射率、ピットの形状等、外観上の変化は殆ど認められず、本発明の光学記録材料は極めて安定性に優れた材料であることが分かった。

実施例5

実施例2の塩化金(Ⅲ)酸ナトリウムに代えて、酢酸第二水銀とヒドロキノンを夫々100mgで用いたサンプルを作成した。

また、同様に実施例1の塩化パラジウムに代えて、ヨウ化第二白金酸カリウムを用いたサンプルも作成した。

これらのサンプルは、いずれも130℃で5秒間の加熱処理で金属光沢表面が得られることが分かった。

代理人 清水 猛  (ほか1名)